

Pengaruh Penambahan KCl pada Sintesis Zeolit K-F Secara Langsung dari Kaolin Blitar

Addin Fitriani dan Ratna Edianti

Jurusan Kimia, Fakultas Matematika dan Ilmu Pengetahuan Alam, Institut Teknologi Sepuluh Nopember (ITS)
Jl. Arief Rahman Hakim, Surabaya 60111 Indonesia

Zeolit K-F telah berhasil disintesis secara langsung dari kaolin Blitar menggunakan metode hidrotermal pada suhu 150 °C selama 48 jam dengan penambahan larutan KCl pada variasi konsentrasi (1,7; 2,5 dan 3,4 M). Padatan hasil sintesis yang dianalisis menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) dan spektroskopi inframerah (FTIR) menunjukkan bahwa zeolit K-F mulai terbentuk pada sampel dengan penambahan KCl dan waktu kristalisasi 48 jam, sedangkan tanpa penambahan KCl (0 M) zeolit K-F tidak terbentuk. Sementara itu, berdasarkan analisis SEM pada sampel zeolit K-F dengan penambahan KCl sebesar 2,5 M dengan waktu kristalisasi 48 jam memiliki morfologi kristal berupa kubus yang bertumpuk.

Kata kunci: Sintesis zeolite K-F, kaolin Blitar, penambahan KCl, waktu kristalisasi.

I. PENDAHULUAN

Kaolin atau “*Kaolinite*” termasuk salah satu jenis mineral *clay*. Nama kaolin berasal dari bahasa Cina “Kau-Ling” yaitu nama suatu daerah di Cina yang banyak mengandung mineral tersebut. Kaolin merupakan bahan tambang yang melimpah di alam dan mempunyai rumus senyawa $[\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ [1]. Di Indonesia, kaolin banyak ditemukan di daerah Jawa, Sumatra, Kalimantan, Sulawesi dan Pulau Bangka. Berdasarkan Pusat Data dan Informasi Energi dan Sumber Daya Alam (KESDM) [2], cadangan kaolin di Indonesia pada tahun 2010

mencapai 1.036.857.260 ton. Di daerah Jawa, kaolin dapat ditemukan di daerah Blitar. Blitar merupakan kabupaten yang dekat dengan gunung berapi Kelud dan pantai selatan. Daerah yang terkenal dengan melimpahnya kaolin terletak disekitar Wonotirto, Bakung dan Kademangan. Menurut data BKBM di daerah Blitar terdapat cadangan sebanyak 1.495.000 m³.

Kaolin di alam ditemukan dalam bentuk kaolinit murni maupun mineral kaolin lain seperti haloisit, nakrit, maupun dikrit [3]. Kaolin juga mempunyai sifat inert yang menunjukkan strukturnya sangat stabil sehingga cukup sulit untuk dimodifikasi. Hasil analisis kandungan mineral kaolin menunjukkan bahwa kaolin memiliki komponen utama silika (SiO_2) 48.03%, alumina (Al_2O_3) 35.50%, dan oksida-oksida logam dalam jumlah kecil yang menyebabkan kaolin memiliki warna yang agak cerah diantaranya putih, putih abu-abu, kuning, jingga, atau kemerah-merahan [4]. Untuk mendapatkan kaolin murni yang berupa kaolinit, kaolin alam harus dicuci terlebih dahulu agar terpisah dari pengotor dan oksida-oksida besinya [5]. Kaolinit yang mempunyai rumus struktur $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ merupakan unsur utama penyusun kaolin dalam pembentukan zeolit.

Nama zeolit diambil dari bahasa Yunani dari kata “*zein*” artinya mendidih dan “*lithos*” artinya batuan, yang berarti batuan yang mendidih [6]. Zeolit merupakan kelompok mineral yang dihasilkan dari proses hidrotermal pada batuan beku basa [7,8] Komposisi kimianya tergantung pada kondisi hidrotermal lingkungan lokal seperti suhu, tekanan uap setempat, dan komposisi air tanah.

Zeolit dapat ditemukan dalam bentuk zeolit alam maupun zeolit sintesis. Pada umumnya zeolit alam masih mengandung beberapa struktur dan mengandung *impurities*. Pembentukan zeolit alam ini tergantung pada komposisi dari batuan induk, temperatur, tekanan, tekanan parsial dari air, pH, dan aktifitas dari ion-ion tertentu [9]. Pada zeolit alam, terdapat molekul air dalam pori dan oksida logam pada permukaan seperti Al_2O_3 , Si_2O_3 , CaO , MgO , Na_2O_3 , K_2O yang dapat menutupi pori atau situs aktif dari zeolit sehingga dapat menurunkan kapasitas adsorpsi maupun sifat katalis dari zeolit tersebut. Oleh karena itu, zeolit alam perlu dilakukan aktivasi terlebih dahulu sebelum digunakan [10].

Zeolit mempunyai sifat yang unik sehingga dapat digunakan antara lain untuk dehidrasi, adsorpsi, katalisator, penukar ion. Zeolit dapat berfungsi sebagai penukar ion karena zeolit mempunyai ion asli yang terdapat di dalam inti kristalin yang dapat diganti dengan kation lain dari larutan. Zeolit sebagai katalisator yang baik karena mempunyai pori-pori yang besar dengan permukaan yang luas dan juga memiliki sisi aktif. Sedangkan, zeolit dapat digunakan sebagai adsorben karena kristal zeolit jika dipanaskan pada suhu sekitar 300-400 °C, air di dalam zeolit akan keluar sehingga zeolit dapat berfungsi sebagai penyerap gas atau cairan [11]. Kemampuan zeolit sebagai katalis, penyerap dan penukar ion sangat bergantung pada kandungan Si dan Al. Rasio Si/Al pada suatu material akan mempengaruhi sifat zeolit [12].

Struktur kerangka zeolit memiliki bentuk umum tetrahedral $(\text{SiO}_4)_4^-$ dan $(\text{AlO}_4)_5^-$ yang saling berhubungan dengan atom oksigen [13]. Zeolit berbentuk kristal aluminosilikat terhidrasi yang mengandung muatan positif dari ion-ion logam alkali dan alkali tanah dalam kerangka tiga dimensi [14]. Unsur Al yang memberikan muatan negatif pada kerangka zeolit, dan muatannya selalu dinetralkan dengan kation (Na^+ dan K^+) atau alkali tanah (Ca^{2+} dan Ba^{2+}) sebagai penyeimbang kerangka zeolit [7,15].

Zeolit pertama kali disintesis tahun 60-an dengan metode hidrotermal, dibawah suhu dan tekanan tinggi menggunakan material yang berbeda, seperti aluminosilikat gel, kaolin atau metakaolin selama sehari-hari [13]. Menurut Lidyawati (2006)[16] beberapa

hal yang harus diperhatikan dalam proses sintesis zeolit, yaitu komposisi dan jenis reaktan, kondisi campuran, suhu dan lamanya waktu kristalisasi, pH pada gel, kehadiran kation organik maupun anorganik, dan wadah reaksi yang digunakan. Sintesis zeolit dilakukan menggunakan bahan baku kaolin sebagai sumber Si dan Al. Kaolin yang terdapat di alam mempunyai beberapa pengotor dan molekul air. Proses kalsinasi kaolin menjadi metakaolin dilakukan pada suhu 600-850 °C. Kalsinasi pada suhu 750 °C dimaksudkan untuk proses dehidroksilasi yaitu untuk menghilangkan pengotor dan air yang terdapat di dalam rongga kaolin dan proses kalsinasi yang kedua dilakukan pada suhu 850 °C bertujuan untuk membuka pori [17].

zeolit K-F atau dikenal dengan zeolit N mempunyai rumus molekul $\text{K}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{40}\text{C}_{12}\cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [18]. Aplikasi zeolit K-F antara lain digunakan sebagai pertukaran ion, khususnya untuk pertukaran ion amonium dalam larutan air, untuk pengolahan tanah berpasir, anti jamur, bahan modifikasi pada pupuk N dan K pada tanaman [19,20,21,22]. zeolit K-F berhasil disintesis pada suhu rendah ≤ 100 °C berbahan kaolinit dan motmorilonit sebagai material awal [23,24]. Sintesis zeolit K-F dilakukan dalam reaktor tertutup yang diaduk secara terus-menerus pada suhu 60-100 °C dengan penambahan kalium, dan KX, dimana X adalah F, Cl, Br, I, NO_3 dan NO_2 atau K_2X , dimana X adalah CO_3 waktu reaksi antar 0,5-60 jam. Sintesis zeolit K-F bergantung pada jenis kaolin yang digunakan, suhu dan waktu hidrotermal, penambahan KCl dan pH lebih besar dari 13 [25].

II. URAIAN PENELITIAN

A. Alat dan Bahan

Peralatan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya peralatan beker glas, pipet volume, neraca analitik, pengaduk magnetik, kertas pH universal, oven sampai, krus porselen, *autoklaf stainless steel* berlapis teflon dan *sentrifuge*. Instrumen yang digunakan dalam penelitian ini adalah JOEL JDX-3530 *X-rays Diffraction* (XRD) untuk analisis fase kristal dan kristalinitas padatan, *Fourier Transform Infrared* (FTIR) Shimadzu *Instrument Spectrum One 8400S* untuk mengetahui *framework* dalam zeolit dan *scanning Electron Microscopy* (SEM) ZEISS

EVO MA 10 untuk mengetahui morfologi dari permukaan padatan. Sedangkan bahan-bahan yang digunakan dalam penelitian ini diantaranya adalah padatan KOH (*Merck*, 98%), kaolin Wonotirto, Bakung, Kademangan, dan padatan garam KCl dan air demineralisasi.

B. Prosedur Kerja

B.1 Pemurnian Kaolin

Kaolin dimurnikan dengan proses yang sangat sederhana. Tahap pertama kaolin yang didapatkan berupa batuan maupun lempung di angin-anginkan pada suhu kamar selama 3 hari. Proses selanjutnya kaolin dihaluskan dengan mortar sampai halus dan diayak. Selanjutnya kaolin dilarutkan pada air demineralisasi sambil diaduk menggunakan *magnetic stirrer* sampai larut kurang lebih selama 12 jam. Selanjutnya dilakukan pengeringan selama 7 hari sampai larutan terpisah pelarut air dibuang menggunakan teknik dekantasi. Selanjutnya padatan diambil lapisan yang paling atas. Untuk mendapatkan padatan kaolinit dilakukan *sentrifuge* sampai larutan terpisah selama kurang lebih 30 menit. Setelah itu dilakukan proses pengeringan di dalam oven pada suhu 105 °C selama 24 jam.

Padatan hasil pemurnian kemudian dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X. Selanjutnya hasil analisisdifraksi sinar-X padatan kaolin dibandingkan dengan kaolin jerman yang memiliki kristalinitas kaolinit yang tinggi dan dicari yang paling besar kandungan kaolinitnya. Kaolin Wonotirto mempunyai puncak-puncak yang paling mirip dengan kaolin Jerman, tetapi masih menunjukkan puncak-puncak pengotor yang sangat dominan. Sehingga perlu dilakukan pemurnian lebih lanjut untuk mengurangi pengotornya. Kemudian hasil pemurnian di analisismenggunakan spektroskopi *Fourier Transform Infrared (FTIR)* untuk mengetahui vibrasi gugus fungsi dan *Scening Electro Microscopy (SEM)* untuk mengetahui morfologi padatan dan dibandingkan dengan kaolin Jerman

B.2 Sintesis Zeolit

Dalam penelitian ini sintesis zeolit dilakukan dengan penambahan padatan KOH dan variasi konsentrasi KCl. Kaolin Blitar yang digunakan berasal dari daerah Wonotirto.

Padatan KOH dilarutkan kedalam air demineralisasi sampai konsentrasi 5,3 M. Padatan KCl dilarutkan kedalam air sesuai dengan variasi konsentrasi molaritas 0 ; 1,7; 2,5; 3,4 M sampai larut. Setelah itu larutan KCl dan KOH dicampurkan kedalam beker glas dan diaduk sampai larut. Kemudian ditambahkan padatan kaolin Wonotirto kedalam larutan dikit demi sedikit dan diaduk dengan kecepatan konstan selama 12 jam sampai larut. Setelah itu diperam selama 12 jam dan ditambahkan 10 air demineralisasi. dilakukan untuk proses selanjutnya, autoklaf dicuci dengan larutan KCl untuk menghilangkan sisa padatan silika yang dihasilkan dari proses sebelumnya. Hal ini bertujuan untuk menghindari pengaruh bibit yang tidak diinginkan dalam sintesis berikutnya yang mungkin masih menempel pada dinding autoklaf. Proses selanjutnya larutan siap dimasukkan kedalam *autoklaf stainless* berlapis teflon. Kemudian dipanaskan kedalam oven pada suhu 150 °C selama 24 dan 48 jam. Setelah itu autoklaf didinginkan dengan dialirkan air pada kran sampai suhu kamar. Padatan hasil kristalisasi dicuci menggunakan air demineralisasi sampai pH netral. Padatan kemudian dipanaskan kembali di dalam oven pada suhu 105 °C selama 24 jam.

Padatan hasil pemurnian kemudian dikarakterisasi menggunakan difraktometer sinar-X untuk mengetahui kristalinitas padatan, spektroskopi *Fourier Transform Infrared (FTIR)* untuk mengetahui vibrasi gugus fungsi dan *Scening Electro Microscopy (SEM)* untuk mengetahui morfologi padatan. Hasil dari analisisdibandingkan dengan kaolin dan sintesis dari Jerman sebagai pembanding.

III. HASIL DAN ANALISA

A. Pemurnian Kaolin Blitar

Material awal kaolin yang digunakan pada sintesis ini berasal dari daerah kecamatan Wonotirto, Bakung dan Kademangan kabupaten Blitar selatan, Jawa Timur, Indonesia. Pada penelitian ini telah berhasil dilakukan pemurnian kaolin Blitar. Hal tersebut dapat dilihat dari perubahan pola difraktogram kaolin Blitar menggunakan karakterisasi XRD. Bahan-bahan yang digunakan meliputi kaolin sebagai sumber Si atau Al. Air demineralisasi sebagai pelarut dan sumber H₂O.

Pemurnian kaolin dilakukan dengan proses yang sangat sederhana. Pertama kaolin yang didapatkan berupa batuan ataupun lempung diangin-anginkan pada suhu kamar selama kurang lebih 3 hari agar kandungan airnya berkurang. Proses selanjutnya kaolin dihaluskan dengan motar untuk mendapatkan luasan area yang besar dengan merubah padatan menjadi serbuk. Selanjutnya dilakukan penyaringan untuk mendapatkan material yang homogen dan memisahkan dengan pengotornya. Dalam penelitian ini tidak dilakukan proses kalsinasi kaolin terlebih dahulu. Selanjutnya dilarutkan dengan air demineralisasi sambil diaduk menggunakan *stirrer* agar terjadi larutan tercampur merata.

Pengurangan sejumlah pengotor pada kaolin alam dilakukan dengan teknik pemeraman, dekantasi dan *sentrifuge*. Metode ini diharapkan mampu mengurangi pengotor pada kaolin alam sejumlah tertentu pelarut air, dan mengendapkan pengotor setelah diperam selama kurang lebih 7 hari. Hal ini didasari atas adanya perbedaan ukuran partikel antara kaolinit dengan pengotornya. Kaolinit memiliki ukuran yang sangat kecil yaitu $\leq 2\mu\text{m}$ lebih kecil dibandingkan pengotornya. Sehingga kaolin akan membentuk lapisan paling atas dibawah lapisan air dan lapisan berikutnya pengotor semisal kuarsa dll. Proses pemeraman dilakukan pada suhu ruang agar terjadi penataan ulang dari segi kimia dan struktural yang mempengaruhi fase padatan dan campuran.

Proses selanjutnya air dipisahkan dari materialnya menggunakan proses dekantasi. Selanjutnya lapisan yang paling atas diambil dan dicuci kembali menggunakan air demineralisasi. Selanjutnya dilakukan *sentrifuge* agar padatan kaolinit terpisah sempurna dari pengotornya. Setelah itu dilakukan proses pengeringan kedalam oven dengan suhu 105°C selama 24 jam agar molekul air hilang didalam lempung kaolin dan dikarakterisasi. Hasil karakterisasi menunjukkan bahwa kaolin dari daerah Wonotirto yang paling mempunyai kesamaan dengan kaolin pembanding Jerman. Sehingga kaolin dari Wonotirto yang akan dijadikan material awal dalam sintesis zeolit K-F. Namun, kaolin Wonotirto mempunyai kekurangan yaitu masih banyaknya pengotornya sehingga perlu dilakukan lagi dengan proses pemurnian yang sama sampai

pengotornya berkurang. Kaolin dimurnikan sampai 3 kali untuk menghasilkan padatan kaolinit dengan sedikit pengotor. Setelah dimurnikan dari pengotornya warna kaolin berubah menjadi lebih putih. Hal itu disebabkan adanya molekul air yang dilepas dari senyawa kaolin.

Padatan hasil pemurnian kemudian dikarakterisasi dengan difraktometer sinar-X untuk mengetahui kristanilitas padatan, spektroskopi *Fourier Transform Infrared (FTIR)* untuk mengetahui vibrasi gugus fungsi dan *Scanning Electro Microscopy (SEM)* untuk mengetahui morfologi padatan. Hasil dari analisis kaolin Blitar kemudian dibandingkan dengan kaolin dari Jerman sebagai pembanding yang memiliki kristalinitas tinggi.

B. Sintesis Zeolit K-F

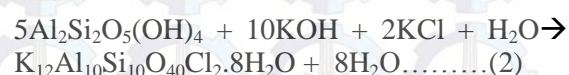
Sintesis zeolit K-F secara langsung dari kaolin Blitar yang dimurnikan 3 kali dan penambahan variasi konsentrasi KCl (0;1,7; 2,5 dan 3,4 M) pada suhu 150°C selama (24 dan 48 jam) dengan metode hidrotermal telah berhasil dilakukan. Pada umumnya zeolit K-F mempunyai rumus struktur $\text{K}_{12}\text{Al}_{10}\text{Si}_{10}\text{O}_{40}\text{Cl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$. Rumus struktur zeolit menunjukkan perbandingan Si dan Al adalah 1:1. Proses hidrotermal adalah proses sintesis yang terjadi pada suhu yang bervariasi antara suhu kamar hingga suhu 200°C dalam pelarut air ataupun organik dalam sistem tertutup. Keadaan tersebut dimaksudkan agar terjadi kesetimbangan antara uap air dan larutan sehingga tidak ada uap air yang menguap dan komposisi larutan tetap. *Autoklaf stainless* yang digunakan berlapis Teflon agar mendapatkan pemanasan yang maksimal.

Reaktan yang digunakan dalam proses sintesis zeolit K-F adalah kaolin Wonotirto yang sudah dimurnikan 3 kali, dengan campuran KOH dan variasi KCl serta air. Kaolin Wonotirto digunakan sebagai sumber alumina dan silika. Penambahan KOH digunakan sebagai sumber ion K^+ , agen mineralisasi dan suasana basa. Air demineralisasi sebagai sumber H_2O yang mempunyai kestabilan termal lebih baik dari pada pelarut yang lain. Penggunaan *autoklaf stainless berlapis Teflon* dimaksudkan agar menghasilkan panas yang maksimal. Suhu 150°C digunakan untuk menghasilkan kristalinitas yang tinggi sebagaimana telah

dilakukan oleh Mackinnon (2012) [25] menggunakan suhu hidrotermal 100- 300 °C.

Tahap sintesis ini meliputi hidrolisis, gelasi, *aging*, dan kristanilitas. Sumber silika dan alumina diperoleh dari kaolin Blitar. Sintesis diawali dengan menghitung komposisi masing masing reaktan, Perbandingan kaolin:NaOH:KCl adalah 1:1:1 [25]. Padatan KCl yang sudah diketahui komposisinya kemudian dilarutkan kedalam air demineralisasi sesuai dengan konsentrasi yang telah ditentukan. padatan KOH dilarutkan dengan 8 ml air demineralisasi. Penambahan KOH berfungsi sebagai pemberi kondisi basa dalam sintesis juga pengarah struktur zeolit. Zeolitisasi dilakukan dalam medium basa karena pada medium basa akan terbentuk anion-anion pembentuk kerangka zeolit yaitu AlO_3^{3-} atau AlO_2^- dan SiO_4^{4-} . Spesies alumina dalam pH, berada pada bentuk anion AlO_3^{3-} atau anion AlO_2^- . Sedangkan pada pH asam alumina mempunyai bentuk kation Al^{3+} yang akan mengganggu pembentukan kerangka zeolit. Oleh sebab itu dalam pembentukan zeolit diperlukan suasana basa. Larutan KOH dan KCl diaduk menggunakan magnet stirrer agar larutan menjadi homogen. Adanya ion Cl^- dalam larutan mengakibatkan peningkatan kelarutan silika pada kaolin. Ion Cl^- memegang peranan penting sebagai minilazer sebagaimana OH^- pada kondisi sintesis alkalin [22]. Penambahan KCl juga membuat campuran menjadi kental. Kemudian ditambahkan dengan kaolin Blitar yang sudah dimurnikan dan diaduk menggunakan pengaduk magnet selama kurang lebih 12 jam dengan kecepatan 500 rpm pada suhu ruang yang bertujuan untuk menghomogenkan campuran sehingga distribusi campuran merata. Kemudian larutan sintesis tersebut diperam selama 12 jam agar terjadi penataan ulang dari segi kimia dan struktural yang mempengaruhi fasa padatan dan cairan. Proses pemeraman bertujuan untuk meningkatkan interaksi antar reaktan. Lamanya proses pemeraman merupakan salah satu yang menentukan pembentukan zeolit. Setelah itu campuran hasil pemeraman dimasukkan kedalam *autoclave stainless* yang berlapis *teflon* untuk dilakukan proses kristalisasi dengan metode hidrotermal 150 °C selama 24 dan 48 jam. Sebelumnya Teflon menggunakan larutan KCl agar tidak ada pengotor yang masih menempel.

Proses hidrotermal melibatkan air dan panas, dimana campuran dipanaskan pada temperature yang tinggi pada wadah yang tertutup. Keadaan tersebut dimaksudkan agar terjadi keseimbangan antara uap air dan larutan sehingga tidak ada uap air yang menguap dan komposisi larutan tetap. Pada reaksi hidrotemal ini terjadi reaksi kondensasi yang memungkinkan adanya pembentukan ikatan- ikatan baru seperti Si, Al-O-Si, Al (T-O-T). Secara umum reaksi yang terjadi pada pembentukan zeolit K-F adalah [25]:



Teflon didinginkan dengan cara dialiri air kran sampai pada suhu kamar hal tersebut dimaksudkan agar proses kristalisasi berhenti. Padatan hasil hidrotermal dicuci menggunakan air terdemineralisasi sampai pH netral. Pencucian bertujuan untuk menghilangkan kelebihan alkali. sintesis zeolit K-F menunjukkan pH awal sintesis adalah 14.

Setelah netral padatan hasil sintesis dikeringkan pada suhu 105 °C selama 12 jam didalam oven bertujuan untuk menghilangkan sisa molekul air sehingga pori-pori zeolit semakin terbuka dan tidak mengganggu sisi aktif katalitik pada zeolit K-F. Kemudian padatan hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan XRD untuk mengetahui fasa kristal dan kristalinitas padatan, spektroskopi inframerah (IR) untuk mengetahui vibrasi dan ikatan yang terbentuk, dan SEM untuk mengetahui morfologi kristal yang terbentuk.

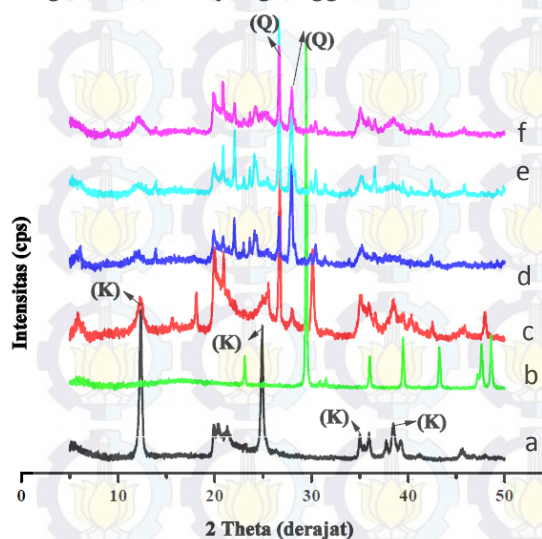
C. Karakterisasi

C.1 Karakterisasi XRD

Struktur dan fasa kristal hasil sintesis dikarakterisasi menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) pada sudut $2\theta = 5-50^\circ$ dengan sumber radiasi $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54 \text{ \AA}$). Sampel kaolin yang digunakan berasal dari Kecamatan Wonotirto (d, e dan f), Bakung (c), Kademangan (b), Kabupaten Blitar, dan kaolin Jerman sebagai pembanding (a). Kaolin mempunyai komponen utama berupa kaolinit sebagai material awal dalam sintesis zeolit K-F, sedangkan pengotornya diantaranya berupa kuarsa dan mika. Pengotor ini mempengaruhi proses reaksi pembentukan kristal zeolit K-F pada saat sintesis. Oleh sebab itu perlu dilakukan pemurnian sampai sejumlah

pengotornya berkurang sehingga tidak mempengaruhi proses sintesis zeolit K-F.

Kaolin Jerman yang memiliki hasil sesuai dengan laporan dari Belver dan Vincent (2006) yang menyatakan bahwa kaolin mempunyai puncak-puncak difraktogram yang spesifik pada 2θ yaitu 12° dan 25° dengan sedikit kandungan kuarsa seperti ditunjukkan pada gambar 4.1. Menurut Rianto (2007), kaolin mempunyai puncak-puncak difraktogram yang spesifik pada 2θ yaitu 12° dan 25° , juga puncak-puncak difraktogram kecil kaolinit pada $2\theta = 35, 36, 38$ dan 39° . Oleh karena itu, kaolin Jerman digunakan sebagai kaolin pembanding karena mempunyai puncak-puncak difraktogram kristal kaolinit dengan intensitas yang tinggi.



Gambar 4.1 Pola difraktogram: kaolin (a) Jerman, (b) Kademangan, (c) Bakung, (d) Wonotirto coklat, (e) Wonotirto coklat kekuning-kuningan, (f) Wonotirto putih tulang

Puncak-puncak kaolinit dinotasikan dengan lambang K, sedangkan kuarsa sebagai pengotor dinotasikan dengan lambang Q. Pola difraksi sinar-X dengan pemurnian satu kali seperti ditunjukkan pada Gambar 4.9 yang menunjukkan kaolin dari Wonotirto memiliki kesamaan difraktogram dengan kaolin pembanding.

Berdasarkan Tabel 4.1 kaolin alam dari Blitar mempunyai banyak pengotor apabila dibandingkan dengan kaolin Jerman yang mempunyai puncak-puncak kaolinit yang khas. Kaolin lin kademangan tidak bisa digunakan sebagai material awal untuk zeolite K-F, sedangkan kaolin dari daerah Wonotirto

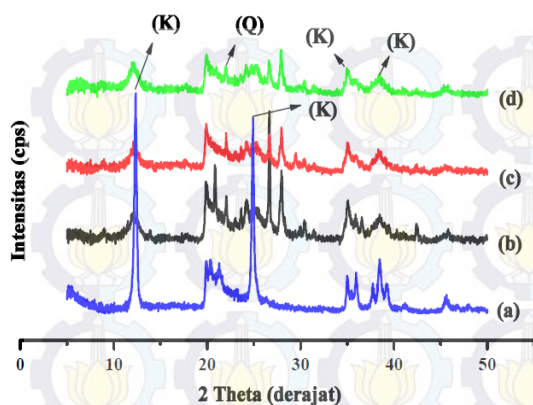
dan Bakung bias digunakan sebagai material awal sintesis zeolite K-F karena mempunyai kandungan kaolinit yang digunakan sebagai sumber Si dan Al untuk sintesis zeolit K-F.

Tabel 4.1 Parameter difraktogram kaolinit dan kuarsa pada sampel kaolin alam

Kaolin x	a	b	c	d	e	f
12	12	-	12	12	12	12
21	-	-	21	21	21	21
25	25	-	24	24	24	25
27	-	-	27	27	27	27
35	35	-	35	35	35	35

Kaolin dari Wonotirto memiliki puncak difraktogram pada $2\theta = 27^\circ$ yang merupakan puncak dari kuarsa sebagai pengotor, selain itu juga mempunyai puncak-puncak kaolinit pada $2\theta = 12$ dan 25° (Gambar 4.9), sehingga dapat disimpulkan bahwa kaolin Wonotirto dapat digunakan sebagai material awal untuk sintesis zeolit K-F karena memiliki sejumlah kaolinit. Jika ditinjau dari warnanya, kaolin alam dari Wonotirto, kaolin (d), (e), dan (f) memiliki warna fisik yang berbeda walaupun berada pada satu wilayah. Namun, kaolin Wonotirto menunjukkan bahwa masih memiliki banyak pengotor sehingga perlu dimurnikan lebih lanjut yang diharapkan dapat mengurangi sejumlah pengotornya yang dapat mengganggu proses sintesis zeolit K-F dan peningkatan kaolinit sebagai sumber Si dan Al.

Kaolin alam Wonotirto setelah mengalami proses pemurnian dibandingkan dengan kaolin Jerman (Gambar 4.1), menunjukkan pengurangan sejumlah pengotor kuarsa dan meningkatnya sejumlah kaolinit. Berdasarkan Tabel 4.2 difraktogram dari semakin banyak dilakukan pemurnian maka didapatkan kaolin dengan pengotor yang semakin berkurang dan sejumlah kaolinit yang bertambah seperti ditunjukkan pada Gambar 4.10.



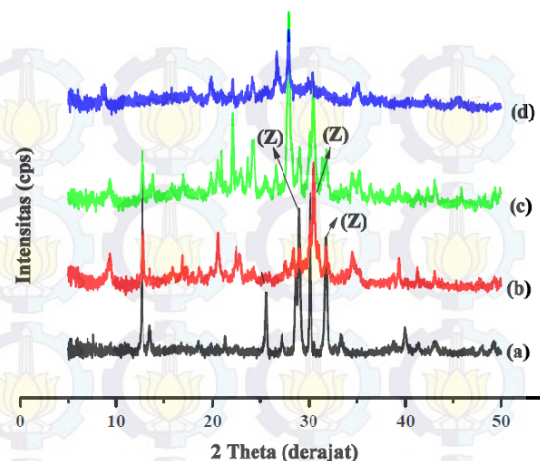
Gambar 4.2 Pola difraktogram: kaolin Jerman (a), kaolin pemurnian (b) 1 kali, (c) 2 kali, dan (d) 3 kali

Proses pemurnian dipengaruhi oleh lamanya pemeraman sehingga semakin lama pemeraman maka pengotor akan semakin banyak yang mengendap di bawah dan mudah dipisahkan dari kaolinitnya berdasarkan masa jenisnya.

Tabel 4.2 Parameter difraktogram kaolin Wonotirto setelah dimurnikan

	B	c	D	a
Puncak ($^{\circ}$)	Intensitas (%)	Intensitas (%)	Intensitas (%)	Intensitas (%)
12	17	45,87	51,31	51,31
25	23	54	58,87	88,38
27	100	76,32	69,63	4,06

Difraktogram hasil sintesis zeolit K-F dengan metode hidrotermal selama 24 jam menggunakan kaolin Wonotirto yang telah dimurnikan tanpa penambahan KCl menunjukkan bahwa zeolit K-F tidak berhasil disintesis seperti ditunjukkan pada Gambar 4.3 bahwa padatan hasil sintesis selama 24 jam dari kaolin Blitar dengan penambahan KCl pada variasi 1,7; 2,5 dan 3,4 M tidak memiliki puncak difraktogram pada zeolit K-F. Zeolit K-F mempunyai puncak-puncak difraktogram yang khas pada 2θ yaitu 29, 30, dan 32° [16, 24]. Puncak-puncak kaolinit dinotasikan dengan "K" dan zeolit K-F dinotasikan dengan "Z". Sintesis zeolit K-F selama 24 jam menunjukkan tidak terbentuknya pada puncak-puncak zeolit K-F.



Gambar 4.3 Pembentukan zeolit K-F: selama 24 jam (a) zeolit pembanding, (b) penambahan KCl 1,7 M, (c) penambahan KCl 2,5 M, dan (d) penambahan KCl 3,5 M

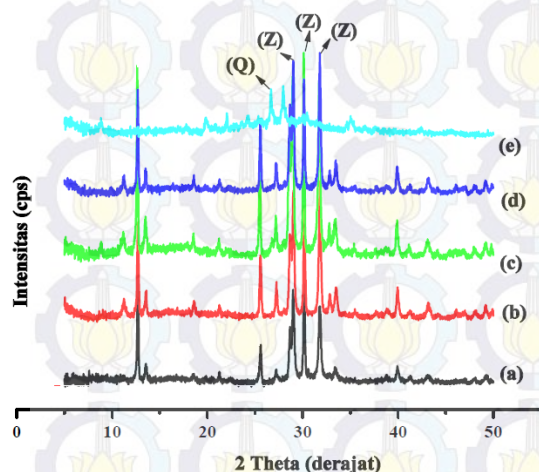
Berdasarkan Tabel 4.3, padatan hasil sintesis selama 24 jam mempunyai banyak puncak yang tidak beraturan (Gambar 4.3). Hal tersebut menunjukkan bahwa hasil sintesis masih mempunyai banyak sehingga dapat disimpulkan bahwa padatan hasil sintesis dengan atau tanpa penambahan KCl selama 24 tidak menunjukkan terbentuknya zeolit K-F. Oleh karena itu, sintesis dilanjutkan dengan metode yang sama namun digunakan waktu kristalisasi selama 48 jam

Tabel 4.3 Parameter difraktogram padatan hasil sintesis selama 24 jam

Sampel pembanding	Sampel 1,7M	Sampel 2,5M	Sampel 3,4M
12,74	-	12,87	12,71
25,59	25,53	-	25,58
28,69	-	28,42	-
28,98	-	29,04	29,05
30,17	-	30,15	30,11
31,75	30,45	31,76	32,82

Sintesis zeolit K-F dilakukan dengan material awal kaolin Wonotirto dan penambahan KCl dengan variasi konsentrasi 0, 1,7, 2,5 dan 3,4 M, menggunakan metode hidrotermal pada suhu 150°C selama 48 jam. Berdasarkan Gambar 4.4 dan Tabel 4.4 dapat dilihat bahwa sintesis zeolit K-F berhasil dilakukan dengan penambahan KCl pada variasi konsentrasi 1,7; 2,5 dan 3,4 M, menggunakan kaolin Wonotirto. Zeolit K-F

mulai terbentuk pada penambahan KCl 1,7 M, yang ditandai dengan munculnya puncak-puncak zeolit K-F pada 2θ yaitu 29, 30 dan 31°, serta munculnya puncak-puncak pada 2θ yaitu 12 dan 25° dengan kristalinitas yang tinggi pada difraktogram padatan hasil sintesis, sedangkan tanpa penambahan KCl menunjukkan zeolit K-F tidak berhasil dilakukan.



Gambar 4.12 Pola difraktogram zeolit K-F hasil sintesis selama 48 jam dengan penambahan KCl: (a) pembanding, (b) KCl (3,4 M), (c) KCl (2,5 M), (d) KCl (1,7 M), (e) KCl (0 M)

Tabel 4.4 Parameter sintesis zeolit K-F selama 48 jam

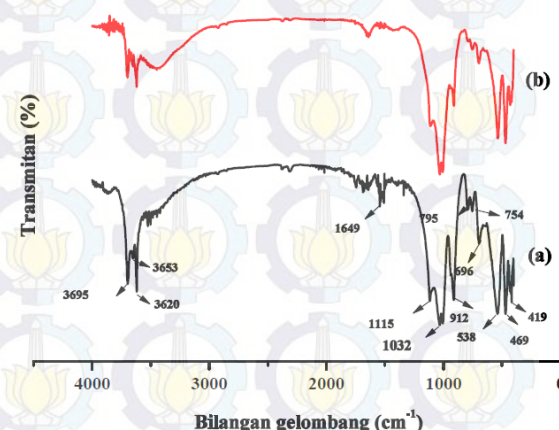
a	e	d	c	B
12,74	-	12,70	12,64	12,73
25,59	25,43	25,57	25,47	25,54
28,69	-	28,65	28,58	28,64
28,98	-	29,00	28,94	29,02
30,17	30,45	30,11	30,09	30,13
31,75	-	31,81	31,77	31,81

Hasil sintesis dengan penambahan KCl 2,5 M berupa padatan dengan puncak kristalinitas zeolit K-F yang paling tinggi dibandingkan dengan penambahan KCl dengan konsentrasi lainnya (Gambar 4.4 (c)). Oleh karena itu, zeolit K-F hasil sintesis dengan penambahan KCl 2,5 M kemudian dikarakterisasi menggunakan SEM untuk mengetahui morfologi yang terbentuk, sedangkan padatan hasil sintesis tanpa penambahan KCl menunjukkan puncak-puncak difraktogram yang berbeda dengan difraktogram zeolit K-F pembanding, sehingga

dapat disimpulkan bahwa sintesis zeolit K-F tanpa penambahan KCl tidak berhasil dilakukan seperti ditunjukkan pada Gambar 4.12 (e).

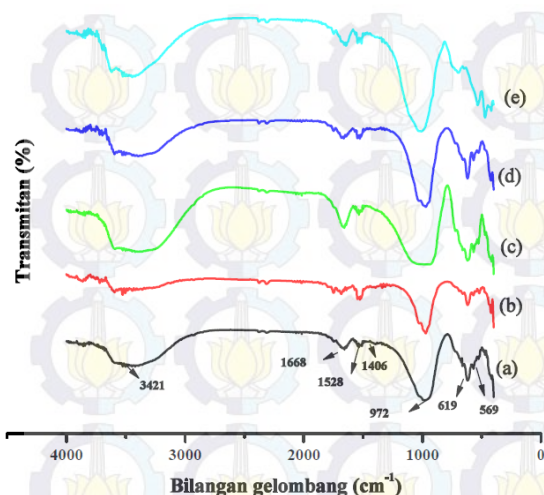
4.4 Karakterisasi dengan *Fourier Transform Inframerah* (FTIR)

Vibrasi gugus fungsi padatan hasil sintesis dianalisis menggunakan spektroskopi inframerah. Menurut Belver dan Vincent (2006), spektra FTIR kaolin dibagi menjadi dua daerah yaitu gugus OH ($4000-3000\text{ cm}^{-1}$) disertai adanya bending H_2O pada daerah 1630 cm^{-1} dan kristal kaolin pada daerah $1200-300\text{ cm}^{-1}$. Perubahan kaolin sebelum dan setelah dilakukan pemurnian sebanyak tiga kali dapat diamati melalui karakterisasi spektra inframerah pada bilangan gelombang $400-4000\text{ cm}^{-1}$ ditunjukkan pada Gambar 4.13. Pola serapan spektra inframerah kaolin Jerman ini menunjukkan kesamaan dengan spektra inframerah dari kaolin yang dilaporkan oleh Belver dan Vincent (2006).



Gambar 4.13 Spektra inframerah sampel kaolin: Jerman (a) dan Wonotirto yang sudah dimurnikan 3 kali (b)

Menurut Chandrasekhar (1996) [26], adanya puncak pada bilangan gelombang di daerah $538,17\text{ cm}^{-1}$ menunjukkan vibrasi tekuk dari ikatan Al-O pada $\text{Al}(\text{O}(\text{OH}))_6$. Puncak pada bilangan gelombang 914 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk dari ikatan (Al-O)-H pada $\text{Al}(\text{O}(\text{OH}))_6$. Sedangkan berdasarkan hasil penelitian Panda, dkk. (2010) [27], puncak pada daerah bilangan gelombang 430, 693, 752, 794, 1035, 1096 dan 1114 cm^{-1} menunjukkan ikatan Si-O pada SiO_4 .



Gambar 4.14 Spektra inframerah zeolit K-F dengan penambahan KCl: (a) Jerman 2,5 M, (b) konsentrasi 3,4 M, (c) konsentrasi 2,5 M, (d) konsentrasi 1,7 M, (e) dan tanpa KCl

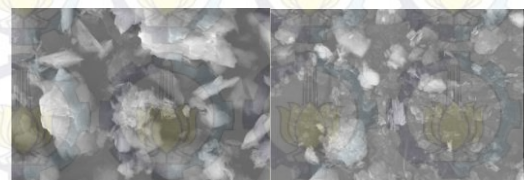
Puncak-puncak karakteristik dari spektra inframerah zeolit K-F (Gambar 4.14) ditunjukkan pada daerah bilangan gelombang 615 cm^{-1} yang merupakan vibrasi TO_4 . Puncak pada bilangan gelombang 985 cm^{-1} menunjukkan vibrasi tekuk ikatan T-O (TO_4). Puncak pada daerah bilangan gelombang 1440 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi ikatan T-O, 1655 cm^{-1} menunjukkan adanya vibrasi tekuk ikatan H-O-H, dan bilangan gelombang 3420 cm^{-1} merupakan vibrasi ikatan H-O-H (Belver dan Vincent, 2006). T menunjukkan ikatan Si atau Al yang merupakan sumber utama zeolit K-F.

4.6 Karakterisasi SEM

Morfologi dan perkiraan ukuran kristal zeolit K-F dapat diamati menggunakan *Scanning Electron Microscopy* (SEM). Pada Gambar 4.15 dapat dilihat agregat kristal dari kaolin yang merupakan perbandingan antara kaolin Wonotirto dan kaolin pembandingan dari Jerman. Pada SEM gambar dibentuk oleh elektron yang sangat halus yang difokuskan pada permukaan material. Pembesaran dihasilkan dari perbandingan luas area sampel yang discan terhadap luar area monitor.

Morfologi dari sampel kaolin Wonotirto dengan pembesaran 10.000 kali ditunjukkan pada Gambar 4.15, yang menunjukkan ukuran yang bervariasi yaitu $1\text{ }\mu\text{m}$ -200 nm, serta berbentuk lempengan yang

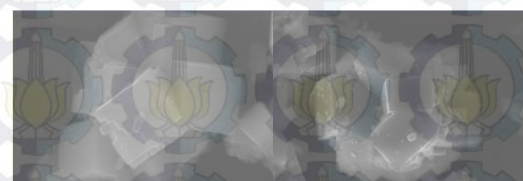
bertumpuk. Kaolin dari Wonotirto mempunyai kemiripan morfologi dengan kaolin dari Jerman maupun kaolin teoritis menurut Belver dan Vincent (2006) yaitu mempunyai morfologi seperti lembaran yang bertumpuk tidak teratur dengan ukuran yang bervariasi.



(a) (b)

Gambar 4.15 Morfologi kaolin Wonotirto (a) dengan pembesaran 10.000 kali dan pembandingan (b)

Zeolit K-F yang dianalisis menggunakan SEM adalah hasil sintesis dari kaolin Wonotirto yang sudah dimurnikan sebanyak 3 kali dengan penambahan KCl 2,5 M Gambar a. Hasil analisis menggunakan XRD dan FTIR menunjukkan bahwa zeolit K-F hasil sintesis dengan penambahan KCl 2,5 M menunjukkan puncak difraksi yang paling tinggi. Morfologi dari zeolit K-F dengan pembesaran 40.000 x (dapat dilihat pada Gambar 4.17), menunjukkan kesamaan dengan morfologi zeolit K-F pembandingan dan Zeolit K-F teoritis Belver dan Vincent (2006). Zeolit K-F dari kaolin Wonotirto memiliki morfologi kubus dengan ukuran bervariasi yaitu $1\text{ }\mu\text{m}$ -200 nm yang saling bergerombol.



(a) (b)

Gambar 4.17 Morfologi zeolit K-F dari kaolin Wonotirto dengan pembesaran 40.000 kali dan pembandingan 10.000 kali

IV Kesimpulan

Zeolit K-F telah berhasil disintesis secara langsung dari kaolin kecamatan Wonotirto, kabupaten Blitar dengan penambahan KCl pada variasi konsentrasi 1,7;

2,5 dan 3,4 M dengan metode hidrotermal pada 150 °C selama 48 jam. Terbentuknya zeolit K-F diidentifikasi dari difraktogram padatan hasil sintesis yang memiliki puncak-puncak karakteristik pada $2\theta = 12$ dan 25° serta puncak lain pada $2\theta = 29, 30$ dan 31° . Hasil analisis menggunakan teknik difraksi sinar-X (XRD) dan spektroskopi inframerah (FTIR) menunjukkan bahwa zeolit K-F terbentuk pada sampel dengan penambahan KCl dan waktu kristalisasi 48 jam. Pada penambahan KCl 1,7 M, zeolit K-F mulai terbentuk selama waktu kristalisasi 48 jam, sedangkan tanpa penambahan KCl dan waktu kristalisasi selama 24 jam tidak terbentuk zeolit K-F yang terbentuk. Hasil analisis dengan XRD, FTR dan SEM menunjukkan bahwa kondisi sintesis paling baik adalah dengan metode hidrotermal pada suhu 150 °C selama 48 jam dengan penambahn KCl 2,5 M.

UCAPAN TERIMA KASIH

Penulis mengucapkan terima kasih kepada Ibu Ratana Ediaty selaku dosen pembimbing penulis Mesiyyat dan Siti Zaenab selaku kedua oaring tua penulis, Heny Cahyatti Utami, Adif Mustafa, Abdullah Saekon, Wiwin Sulistyowati, Ella Erliayana, Qoirul Nur Hidayati dan Itsna Yunirosyidah selaku saudara penulis, juga semua pihak yang membantu secara langsung dan tidak langsung.

DAFTAR PUSTAKA

- [1] Bakri, R., Utari, T., Puspita, IS., (2008). Kaolin Sebagai Sumber SiO_2 untuk Pembuatan Katalis Ni/SiO₂: Karakterisasi dan Uji Katalis pada Hidrogen Benzena Menjadi Sikloheksana. *Makara Saince*. 12:37-43
- [2] Pusat Data dan Informasi Energi dan Sumber Daya Mineral (2011), Indikator Energi dan Sumber Daya Mineral Indonesia
- [3] Murray, H.H., (2000). "Traditional and New application for Kaolin, smectite, and Palygorskite: a general Overview". *Allpied Clay Science*, 17, 207-221
- [4] Mignoni, L.M., Petkowicz, I. D., Machado, F.R.C.N., Pergher, B.C.S., (2008). "Synthesis of Mordenite Using Kaolin as Si and Al Source". *Applied Clay Science* 41, 99-104
- [5] Umah S., (2010). Kajian Penambahan Abu Sekam Padi dari Berbagai Suhu Pengabuan Terhadap Plastisitas Kaolin, *Skripsi*. Malang: Fakultas Sains dan Teknologi Universitas Islam Negeri Maulana Malik Ibrahim
- [6] Weitkamp, J., dan Puppe, L., (1999). "Catalysis and Zeolites Fundamentals Application". Germany
- [7] Breck, D.W., (1974). "Zeolit Molecular Sieves: Structure, Chemistry, and Uses". John Wiley, New York
- [9] Saputra, Rodhie, (2006). Pemanfaatan Zeolit Sintetis Sebagai Alternatif Pengolahan Limbah Industri, 23 Januari 2006
- [10] Breck D.W., (1987). "Handbook of Hydrothermal Technology a Technology for Crystal Growth and Materials Processing". Noyes, USA
- [11] Lefrond, S.J. (1983). Industrial Mieraland Rock (Nonmaterial Other Than Fuels), Vol. 2, AIME. Inc, Yew York, pp.1391-1431
- [12] Rohatin. (2011). Modifikasi Zeolit Klinoptilolit dengan Nanopartikel Au dan Ligan Asam 3-Merkaptopropanoat Serta Aplikasi Sebagai Adsorben Ion Logam Berat. *Skripsi*. UI
- [13] Bekkum, H.V., Flanigen, E.M., Jansen, J.C., (1991). "Introduction to Zeolite Science and Practise". Elsevier. Netherland
- [14] Lestari, D.Y., (2010). Kajian Modifikasi dan Karakterisasi Zeolit Alam dari Berbagai Negara, *Prosiding Seminar Nasional Kimia dan Pendidikan Kimia 2010*. Universitas Negeri Yogyakarta
- [15] Hay, R. L., (1966). *Zeolites and zeolitic reactions in sedimentary rocks*. Dept. Geology and Geophysics
- [16] Belver, C., and Vincent, A. M., (2006). Easy synthesis of Zeolit K-F from Kaolin, and Cracakterisation Of this Zeolit. *Departemento de Quimica Inorganica*. Unversidad de Salamanca. Spain
- [17] Lidyawati. (2012). "Studi Reaksi O-Metilasi Eugenol dengan Metanol Menggunakan Katalis Zeolit KNaX". *Skripsi*. UI

- [18] Vesely D., Kalendova A., Manso, M.V., (2012). "Properties of Calcined Kaolins in Anticorrosion Paints Depending on PVC, Chemical Composition and Shape of Particles". *Progress in Organic Coating*, Vol. 74, 82–91
- [19] Christensen, A.N., Fjellvag, H., (1999). Neutron Powder Diffraction Study of the Dehydration Of Zeolite N. *Acta Chemica Scandinavica* 53, 85–89
- [20] Mackinnon, I. D. R., Barr, K., Miller, E., Hunter, S., Pinel, T., (2003). Nutrient Removal From Wastewaters Using High Performance Materials. *Water Science and Technology* 47 (11), 101–107
- [21] Thornton, A., Pearce, P., Parsons, S.A., (2007a). Ammonium removal from digested sludge liquors using ion exchange. *Water Research* 41, 433–439
- [22] Zwingmann, N., Singh, B., Mackinnon, I.D.R., Gilkes, R.J., (2009). Zeolite From Alkali Modified Kaolin Increases NH_4^+ Retention by Sandy Soil: Column Experiments. *Applied Clay Science* 46, 7–12
- [23] Zwingmann, N., Mackinnon, I.D.R., Gilkes, R.J., (2011). Use of a Zeolite Synthesized From Alkali Treated Kaolin as a K Fertilizer: Glasshouse Experiments on Leaching and Up take of K by Wheat Plants in Sandy soil. *Applied Clay Science* 53, 684–690.
- [24] Mackinnon, I.D.R., Miller, G.J., Stolz, W., 2010. Low temperature synthesis of zeolite N from kaolinites and montmorillonite. *Applied Clay Science* 58, 1–7
- [25] Mackinnon, I.D.R., Graeme J. Millar, Wanda, Stolz. (2012). Hydrothermal Syntheses of Zeolite N From Kaolin. *Applied Clay Science* 58, 1–7
- [26] Chandrasekhar, S., (1996). "Influence of Metakaolinization Temperature on the Formation of Zeolite 4A from Kaolin". *Clay Minerals* 31, 253–261.
- [27] Panda, A. K., Mishra, B.G., Mishra, D. K., Singh, R. K., (2010). "Effect of Sulphuric Acid Treatment on the Physico-chemical Characteristics of Kaolin Clay". *Colloids and Surface A. Physicochem, Eng. Aspect*, 363, 98–104.